



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

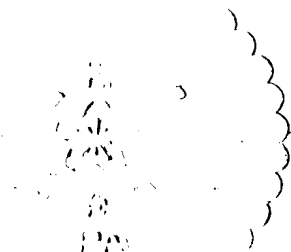
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 7 0 7 6 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 3 7 0 7 6 5 ]

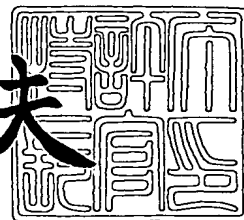
出      願      人                      東 海 ゴ ム 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願  
【整理番号】 TK15-64  
【提出日】 平成15年10月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 F16L 11/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内  
    【氏名】 鈴木 淳一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内  
    【氏名】 片山 和孝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内  
    【氏名】 伊藤 弘昭  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000219602  
    【氏名又は名称】 東海ゴム工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100079382  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西藤 征彦  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003- 8730  
    【出願日】 平成15年 1月16日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 026767  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【包括委任状番号】 9713251

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

燃料を流通させる環状の内層と、その外周の燃料低透過層と、上記内層と燃料低透過層とを接着させる接着層とを備え、上記内層が、官能基を有するフッ素系樹脂を用いて構成され、上記接着層が、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料を用いて構成され、上記燃料低透過層が、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂を用いて構成されていることを特徴とする自動車用燃料系ホース。

**【請求項 2】**

上記接着層が、ポリアミド系樹脂およびポリエステル系樹脂に加えて、相溶化剤を配合したブレンド材料を用いて構成されている請求項 1 記載の自動車用燃料系ホース。

**【請求項 3】**

上記燃料低透過層を構成するナフタレン環を有するポリエステル系樹脂が、ポリブチレンナフタレートまたはポリエチレンナフタレートである請求項 1 または 2 記載の自動車用燃料系ホース。

**【請求項 4】**

上記官能基を有するフッ素系樹脂の官能基が、エポキシ基、水酸基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸基、アクリレート基、カーボネート基およびアミノ基からなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項 1～3 のいずれか一項に記載の自動車用燃料系ホース。

**【書類名】明細書****【発明の名称】自動車用燃料系ホース****【技術分野】****【0001】**

本発明は、自動車用燃料系ホースに関するものであり、詳しくはガソリン、アルコール混合ガソリン、ディーゼル燃料のような自動車燃料の輸送等に用いられる自動車用燃料系ホースに関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

世界的な環境意識の高まりから、自動車用燃料系ホース等からの炭化水素蒸散量の規制が強化されてきており、なかでも米国ではかなり厳しい蒸散規制が法制化されている。このような状況の中で、炭化水素蒸散量の規制に対応するため、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド（PPS）樹脂等からなる燃料低透過層を備えた多層ホースが提案されている。しかしながら、上記フッ素系樹脂を用いた多層ホースは、比較的低透過性能が得られるものの、厳しい低透過性要求を満足させるにはフッ素系樹脂層の厚みを厚くせざるを得ず、そのため高価なものになってしまう。一方、上記ポリエステル系樹脂やPPS樹脂は、上記フッ素系樹脂に比べて低透過性能が高いため、比較的薄くても低透過性能が得られ、価格的には有利であるが、接着性が乏しいために積層化が困難である。

**【0003】**

そこで、上記問題を解決するため、下記の構成のホースA～Eが提案されている。

**【0004】****〔ホースA〕**

内層から順にフッ素系樹脂層／第1の接着樹脂層／ポリブチレンナフタレート層／第2の接着樹脂層／熱可塑性樹脂層の5層構造のホースが提案されている（特許文献1参照）。そして、上記フッ素系樹脂層と、ポリブチレンナフタレート層とを接着する第1の接着樹脂層は、フッ素系材料と結晶性ポリエステルまたはポリエステル系エラストマーとの混合物に、相溶化剤を配合した混合物により形成されている。

**【0005】****〔ホースB〕**

グラフト変性したETFEで構成された内層の外周面に、ポリブチレンテレフタレートで構成された外層が形成されたホースが提案されている（特許文献2参照）。

**【0006】****〔ホースC〕**

末端をポリカーボネートにより変性したテトラフルオロエチレン共重合体からなる構成層と、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等の他のポリマーからなる構成層を積層したホースが提案されている（特許文献3参照）。

**【0007】****〔ホースD〕**

（a）カルボキシル基またはカルボン酸塩を有する含フッ素エチレン性単量体と、（b）上記（a）と共重合可能な官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体との共重合体からなる層と、熱可塑樹脂からなる層との積層ホースが提案されている（特許文献4参照）。

**【0008】****〔ホースE〕**

カーボネート基またはカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重合体と、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の他のポリマーからなる構成層を積層したホースが提案されている（特許文献5参照）。

**【特許文献1】特許第3126275号公報****【特許文献2】特開平7-173446号公報**

【特許文献3】WO98/58973号公報

【特許文献4】WO98/55557号公報

【特許文献5】WO98/45044号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記ホースAは、最内層であるフッ素系樹脂層と、中間層であるポリブチレンナフタレート層との接着性が著しく劣るという難点がある。しかも、上記ホースAは、ホースの中間に位置するポリブチレンナフタレート層により、内部燃料の透過を抑える構成であるため、ポリブチレンナフタレート層と、それより内側の層との接着力が不足すると、内側の層が剥離してホースの内部空間を狭めるように垂れるため、ホースの内部空間が閉塞し、流量低下を招く危険がある。また、上記フッ素系樹脂層とポリブチレンナフタレート層とを接着する第1の接着樹脂層は、フッ素系材料との混合物で形成されているため、耐衝撃性に劣るとともに、コストが高くなるという難点がある。また、ホースAに見られるように、ポリエステル系材料とフッ素系樹脂とのブレンド材料で接着層を形成すると、フッ素系樹脂は比重が大きいため、多量にブレンドする必要があり高価になるとともに、フッ素系樹脂はポリエステル系材料との親和性が低く、ブレンド材料にした場合に機械的物性に劣るという難点もある。上記ホースBは、外層がポリブチレンテレフタレートで構成されているため、燃料低透過性に劣るとともに、燃料中に含まれるアルコールや水によって加水分解されやすいため、耐加水分解性に劣るという難点がある。また、上記ホースC～Eは、燃料低透過性、耐衝撃性、層間接着性が不十分である。

【0010】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、燃料低透過性、耐衝撃性、耐加水分解性、層間接着性に優れた自動車用燃料系ホースの提供をその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の目的を達成するために、本発明の自動車用燃料系ホースは、燃料を流通させる環状の内層と、その外周の燃料低透過層と、上記内層と燃料低透過層とを接着させる接着層とを備え、上記内層が、官能基を有するフッ素系樹脂を用いて構成され、上記接着層が、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料を用いて構成され、上記燃料低透過層が、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂を用いて構成されているという構成をとる。

【0012】

本発明者らは、燃料低透過性、耐衝撃性、耐加水分解性、層間接着性に優れた自動車用燃料系ホースを得るべく、鋭意研究を重ねた。その結果、官能基を有するフッ素系樹脂で内層を形成するとともに、その外周にナフタレン環を有するポリエステル系樹脂で燃料低透過層を形成し、かつ、両層の間に、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料で接着層を形成すると、所期の目的が達成できることを見だし、本発明に到達した。すなわち、内層を構成するフッ素系樹脂の官能基により、接着層を構成するポリアミド系樹脂との接着力が向上し、内層と接着層との層間接着性が向上する。また、接着層および燃料低透過層は、いずれもポリエステル系材料で構成されているため、両者の層間接着力も高い。その結果、内層と燃料低透過層との層間接着性が高くなり、耐衝撃性が向上する。また、内層がフッ素系樹脂で構成されているため、耐サワーガソリン性にも優れるうえ、燃料低透過層がナフタレン環を有するポリエステル系樹脂で構成されているため、燃料低透過性、耐加水分解性にも優れている。

【発明の効果】

【0013】

本発明の自動車用燃料系ホースは、内層が、官能基を有するフッ素系樹脂で構成され、接着層が、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料で構成され、燃料低透過層が、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂で構成されている。そのため、内層

を構成するフッ素系樹脂の官能基により、接着層を構成するポリアミド系樹脂との接着力が向上し、内層と接着層との層間接着性が向上する。また、接着層および燃料低透過層は、いずれもポリエステル系材料で構成されているため、両者の層間接着力も高い。その結果、内層と燃料低透過層との層間接着性が高くなり、耐衝撃性が向上する。また、内層がフッ素系樹脂で構成されているため、耐サワーガソリン性にも優れるうえ、燃料低透過層がナフタレン環を有するポリエステル系樹脂で構成されているため、燃料低透過性、耐加水分解性にも優れている。また、内層と燃料低透過層との間に接着層を設けているため、接着層の厚みを厚くして耐衝撃性を確保することにより、フッ素系樹脂で構成される内層を薄肉化することが可能となり、低コスト化を図ることができる。

#### 【0014】

また、ポリアミド系樹脂およびポリエステル系樹脂に加えて、さらに相溶化剤を配合したブレンド材料を用いて接着層を構成すると、内層と接着層との接着力、および接着層と燃料低透過層との接着力がいずれも向上する。そのため、内層と燃料低透過層との層間接着性がより向上するとともに、耐衝撃性もより向上する。

#### 【0015】

また、燃料低透過層を構成するナフタレン環を有するポリエステル系樹脂が、ポリブチレンナフタレートまたはポリエチレンナフタレートであると、アルコール混合ガソリンに対する燃料低透過性にも優れ、燃料低透過性がより向上する。

#### 【0016】

また、上記官能基を有するフッ素系樹脂の官能基が、エポキシ基、水酸基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸基、アクリレート基、カーボネート基およびアミノ基からなる群から選ばれた少なくとも一つであると、内層と接着層との接着力がより向上し、耐衝撃性もより向上する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0017】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

#### 【0018】

本発明の自動車用燃料系ホースは、例えば、図1に示すように、燃料を流通させる環状の内層1の外周面に接着層2が形成され、さらにその外周面に燃料低透過層3が形成されて構成されている。

#### 【0019】

上記内層1用材料としては、官能基を有するフッ素系樹脂が用いられる。上記フッ素系樹脂としては、特に限定するものではなく、例えば、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体(E T F E)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオライド共重合体(T H V)、ビニリデンフルオライド樹脂(P V D F)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(F E P)、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体(E C T F E)、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルコキシビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルコキシビニルエーテル共重合体等があげられる。これらは単独もしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、加工性に優れる点で、E T F E、T H V、P V D Fが好適に用いられる。

#### 【0020】

また、上記官能基としては、特に限定はないが、エポキシ基、水酸基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸基、アクリレート基、カーボネート基、アミノ基が好ましい。

#### 【0021】

上記官能基を有するフッ素系樹脂は、例えば、フッ素系樹脂に、官能基を有するグラフト性化合物をグラフトさせたり、フッ素系樹脂の主鎖中あるいは末端に、官能基を有する

化合物を共重合させること等により得ることができる。

【0022】

なお、主に燃料ポンプで発生した静電気を帯びた燃料が接触帯電し、スパークによって火災が発生するのを防止するため、上記内層1に導電性を持たせることも可能である。この場合、上記内層1用材料としては、上記官能基を有するフッ素系樹脂に、カーボンブラック、ナノカーボンチューブ、金属粉、金属酸化物粉等の導電剤を配合したものが用いられる。このように導電性を付与した場合の内層（導電性層）の表面抵抗は、 $10^8 \Omega \cdot \text{sq}$ 以下の範囲が好ましく、特に好ましくは $10^7 \Omega \cdot \text{sq}$ 以下である。そして、上記導電剤の配合割合は、導電性層の表面抵抗が上記の範囲になるよう設定することが好ましい。

【0023】

上記内層1の外周面に形成される接着層2用材料としては、ポリアミド系樹脂と、ポリエステル系樹脂とのブレンド材料が用いられる。

【0024】

上記ポリアミド系樹脂としては、例えば、ポリアミド6（PA6）、ポリアミド66（PA66）、ポリアミド99（PA99）、ポリアミド610（PA610）、ポリアミド612（PA612）、ポリアミド11（PA11）、ポリアミド912（PA912）、ポリアミド12（PA12）、ポリアミド6とポリアミド66との共重合体（PA6/66）、ポリアミド6とポリアミド12との共重合体（PA6/12）等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0025】

上記ポリアミド系樹脂は、官能基で変性してあってもよく、なかでも末端アミノ基量の多いものが好ましい。また、上記官能基としては、特に限定はないが、エポキシ基、水酸基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸基、アクリレート基、カーボネート基、アミノ基が好ましい。

【0026】

また、ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、PBT系熱可塑性エラストマー（PBT系TPEE）、PBN系熱可塑性エラストマー（PBN系TPEE）等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、PBT系TPEE、PBN系TPEEが好適に用いられる。

【0027】

上記ポリエステル系樹脂は、官能基で変性してあってもよい。また、上記官能基としては、特に限定はないが、エポキシ基、水酸基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸基、アクリレート基、カーボネート基、アミノ基が好ましい。

【0028】

上記ポリアミド系樹脂と、ポリエステル系樹脂との混合比は、体積比で、ポリアミド系樹脂／ポリエステル系樹脂＝20／80～80／20の範囲内が好ましく、特に好ましくはポリアミド系樹脂／ポリエステル系樹脂＝25／75～75／25の範囲内である。すなわち、ポリアミド系樹脂の体積比が20未満であると、内層1用材料である、官能基を有するフッ素系樹脂との接着性が劣る傾向がみられ、逆にポリアミド系樹脂の体積比が80を超えると、ポリエステル系樹脂の体積比が減るため、燃料低透過層3用材料である、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂との接着性に劣る傾向がみられるからである。

【0029】

なお、上記接着層2用材料としては、ポリアミド系樹脂およびポリエステル系樹脂に加えて、相溶化剤を配合することも可能である。このように、相溶化剤を配合した場合は、内層1と接着層2との接着力、および接着層2と燃料低透過層3との接着力がいずれも向上する。そのため、内層1と燃料低透過層3との層間接着性がより向上するとともに、耐衝撃性もより向上する。

【0030】

上記相溶化剤としては、例えば、エチレンーグリシジルメタクリレート (EGMA)、変性EGMA、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル三元共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートーアクリル酸メチル三元共重合体、エチレンーメチルアクリレート共重合体、エチレンーメチルアクリレートーアクリル酸三元共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体 (EEA)、変性EEA、変性エチレンーエチルアクリレートー無水マレイン酸共重合体、エチレンーメタクリレート共重合体、アクリルゴム、エチレンー酢酸ビニル共重合体 (EVAc)、変性EVAc、変性ポリプロピレン (PP)、変性ポリエチレン (PE)、エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体、エポキシ化スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体 (エポキシ化SBS)、エポキシ化スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体 (エポキシ化SEBS)、酸変性SBS、酸変性SEBS、スチレンーイソプロペニルオキサゾリン共重合体、グリシジルメタクリレートーメチルメタクリレート共重合体、グリシジルメタクリレートースチレン共重合体、熱可塑性ウレタン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

**【0031】**

上記変性EGMAとしては、例えば、EGMAに、ポリスチレン (PS)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、アクリロニトリルースチレン共重合体 (AS)、PMMAとブチルアクリレートとの共重合体等をグラフトしたもの等があげられる。

**【0032】**

また、変性EEAとしては、例えば、EEAに、PS、PMMA、AS、PMMAとブチルアクリレートとの共重合体等をグラフトしたものや、無水マレイン酸変性EEA、シラン変性EEA等があげられる。

**【0033】**

また、変性エチレンーエチルアクリレートー無水マレイン酸共重合体としては、例えば、エチレンーエチルアクリレートー無水マレイン酸共重合体に、PS、PMMA、AS、PMMAとブチルアクリレートとの共重合体等をグラフトしたもの等があげられる。

**【0034】**

また、変性EVAcとしては、例えば、EVAcに、PS、PMMA、AS、PMMAとブチルアクリレートとの共重合体等をグラフトしたもの等があげられる。

**【0035】**

また、変性PPとしては、例えば、PPに、PSまたはASをグラフトしたものや、無水マレイン酸変性PP等があげられる。

**【0036】**

また、変性PEとしては、例えば、低密度ポリエチレン (LDPE) に、PS、PMMA、AS、PMMAとブチルアクリレートとの共重合体等をグラフトしたものや、無水マレイン酸変性PE等があげられる。

**【0037】**

上記ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂との混合物と、相溶化剤との混合比は、体積比で、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂との混合物／相溶化剤＝99／1～80／20の範囲内が好ましく、特に好ましくは、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂との混合物／相溶化剤＝98／2～85／15の範囲内である。

**【0038】**

上記接着層2の外周面に形成される燃料低透過層3としては、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂が用いられる。上記ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂としては、特に限定はないが、ポリブチレンナフタレート (PBN)、ポリエチレンナフタレート (PEN) が好適に用いられる。

**【0039】**

上記ポリブチレンナフタレート (PBN) は、テトラメチレングリコールと、2, 6-ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル化合物とを縮合して得られる樹脂である。また、上記ポリエチレンナフタレート (PEN) は、エチレングリコールと、2, 6-ナフ



タレンジカルボン酸またはそのエステル化合物とを縮合して得られる樹脂である。

【0040】

なお、上記 PBN や PEN は、低透過性を満足する範囲で、エーテルセグメントもしくはエステルセグメントを共重合させ、柔軟性を持たせた熱可塑性エラストマーとして用いることも可能である。また、上記 PBN や PEN は、低透過性を満足する範囲で、ナフタレンジカルボン酸とともに、脂肪酸のジカルボン酸を反応させることもできる。あるいは、上記 PBN や PEN は、低透過性を満足する範囲で、オレフィン系等のエラストマーやコアシエルエラストマーを混合することもできる。

【0041】

上記 PBN や PEN としては、透過係数が 0.08 以下の材料が好ましく用いられる。なお、上記透過係数は、Fuel C に 10 体積%のエタノールを混合した燃料の 40℃における透過係数 ( $\text{mg} \cdot \text{mm} / \text{cm}^2 / \text{day} / \text{atm}$ ) を示す。上記透過係数は、JIS K 7126 の A 法に準じて測定した値である。

【0042】

また、上記 PBN や PEN は、耐衝撃性、耐熱性、耐加水分解性と押出加工性とのバランスの観点から、粘度が  $90 \sim 260 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の範囲が好ましい。上記粘度は、ASTM D 2857 に準拠し、フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用い、35℃、 $0.005 \text{ g} / \text{cm}^3$  の溶液について測定した値である。

【0043】

なお、本発明の自動車用燃料系ホースは、図 1 に示した構造に限定されるものではなく、ホースとしての柔軟性確保や石跳ねからの保護等を目的として、燃料低透過層 3 の外周面に外層を形成した構造であっても差し支えない。このように燃料低透過層 3 の外周面に外層を形成すると、低温衝撃性が向上するため好ましい。

【0044】

上記外層の形成材料としては、特に限定するものではなく、例えば、ポリアミド 6 (PA6)、ポリアミド 66 (PA66)、ポリアミド 99 (PA99)、ポリアミド 610 (PA610)、ポリアミド 612 (PA612)、ポリアミド 11 (PA11)、ポリアミド 912 (PA912)、ポリアミド 12 (PA12)、ポリアミド 6 とポリアミド 66 との共重合体 (PA6/66)、ポリアミド 6 とポリアミド 12 との共重合体 (PA6/12) のようなポリアミド樹脂、ポリエステル系熱可塑性エラストマー (TPEE)、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー (TPO)、ポリアミド系熱可塑性エラストマー (TPAE)、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー (TPS)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE) 等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。なお、上記外層は単層構造に限定されるものではなく、2 層以上の多層構造であっても差し支えない。

【0045】

本発明の自動車用燃料系ホースは、前記図 1 に示したような 3 層構造に限定されるものではなく、内層 1 の内周側に、官能基を有さないフッ素系樹脂を用いて最内層を形成することも可能である。この最内層は、非導電性層であっても、導電性層であっても差し支えない。また、内層 1 は、単層構造に限定されるものではなく、2 層以上の多層構造であっても差し支えない。例えば、内層 1 を内側層と外側層との 2 層構造とし、内側層を導電性層、外側層を非導電性層とすることも可能である。

【0046】

また、上記燃料低透過層 3 と外層との間にも、接着層を形成しても差し支えない。この接着層用材料としては、内層 1 と燃料低透過層 3 との間に形成される接着層 2 と同様の材料、すなわち、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料を用いることが好ましいが、必ずしもこのブレンド材料に限定されるものではない。なお、燃料低透過層 3 の外周に設けられる外層も、単層構造に限定されるものではなく、2 層以上の多層構造であっても差し支えない。

【0047】

前記図 1 に示した本発明の自動車用燃料系ホースは、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、先に述べたような、内層 1 用材料、接着層 2 用材料、および燃料低透過層 3 用材料をそれぞれ準備する。つぎに、内層 1 用押出機、接着層 2 用押出機、および燃料低透過層 3 用押出機を用いて、各材料を押し出して 1 つのダイに合流させ、この共押出した溶融チューブをサイジングダイスに通すことにより、内層 1 の外周面に接着層 2 が形成され、さらにその外周面に燃料低透過層 3 が積層形成されてなる自動車用燃料系ホースを作製することができる。

#### 【0048】

なお、燃料低透過層 3 の外周面に外層を形成する場合は、外層用材料を準備し、内層 1 用押出機、接着層 2 用押出機、燃料低透過層 3 用押出機、および外層用押出機を用いて、各材料を押し出して 1 つのダイに合流させ、この共押出した溶融チューブをサイジングダイスに通すことにより、4 層構造の自動車用燃料系ホースを作製することができる。

#### 【0049】

また、内層 1 が 2 層の場合は、内層（内側層）用押出機および内層（外側層）用押出機をそれぞれ準備し、各押出機より各材料を同時に押し出し、ダイで合流させることにより作製することができる。外層が 2 層の場合も、上記 2 層の内層の場合と同様に、成形することができる。なお、ホースを蛇腹状に形成する場合には、上記共押出した溶融チューブをコルゲート成形機に通すことにより、所定寸法の蛇腹状ホースを作製することが可能である。

#### 【0050】

このようにして得られる本発明の自動車用燃料系ホースにおいて、ホース内径は 2 ~ 40 mm の範囲が好ましく、特に好ましくは 2.5 ~ 36 mm の範囲内であり、ホース外径は 3 ~ 44 mm の範囲が好ましく、特に好ましくは 4 ~ 40 mm の範囲内である。また、内層 1 の厚みは 0.02 ~ 1.0 mm の範囲が好ましく、特に好ましくは 0.05 ~ 0.6 mm の範囲内である。接着層 2 の厚みは、0.02 ~ 1.0 mm の範囲が好ましく、特に好ましくは 0.05 ~ 0.6 mm の範囲内である。また、燃料低透過層 3 の厚みは 0.02 ~ 0.8 mm の範囲が好ましく、特に好ましくは 0.05 ~ 0.6 mm の範囲内である。なお、外層を形成する場合は、外層の厚みは、通常、0.2 ~ 1.5 mm の範囲内であり、好ましくは 0.3 ~ 1.0 mm の範囲内である。

#### 【0051】

本発明の自動車用燃料系ホースは、ガソリン、アルコール混合ガソリン、ディーゼル燃料、CNG（圧縮天然ガス）、LPG（液化石油ガス）等の自動車用燃料の輸送用ホースとして好適に用いられるが、これに限定されるものではなく、メタノールや水素、ジメチルエーテル（DME）等の燃料電池自動車用の燃料輸送用ホースとしても使用可能である。

#### 【0052】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

#### 【0053】

まず、実施例および比較例に先立ち、下記に示す材料を準備した。

#### 【0054】

[無水カルボン酸変性 E T F E]

旭硝子社製、フルオン A H - 2000

#### 【0055】

[エポキシ変性 E T F E]

E T F E 100 重量部（以下「部」と略す）に対して、グリシジルメタクリレート 2 部と、ジクミルパーオキサイド 2 部とを配合し、二軸押出機を用いて溶融混練して、エポキシ変性 E T F E を作製した。

#### 【0056】

[導電無水カルボン酸変性 E T F E]

無水カルボン酸変性 E T F E（旭硝子社製、フルオン A H - 2000）100 部に、ア

セチレンブラックを18部配合して、導電無水カルボン酸変性ETFEを作製した。

【0057】

〔導電ETFE〕

旭硝子社製、フルオンCB-4015L

【0058】

〔ETFE〕

旭硝子社製、フルオンLM730AP

【0059】

〔エポキシ変性THV〕

THV100部に対して、グリシジルメタクリレート4部と、ジクミルパーオキサイド2部を配合し、二軸押出機を用いて熔融混練して作製した。

【0060】

〔PBN〕

テトラメチレングリコールと、2,6-ナフタレンジカルボン酸との縮合物（帝人化成社製、TQB-OT）

【0061】

〔PEN〕

エチレングリコールと、2,6-ナフタレンジカルボン酸との縮合物（帝人化成社製、TN8065）

【0062】

〔PBT〕

ポリプラスチック社製、CELANEX2001

【0063】

〔TPEE-1〕

PBT系TPEE（東レ・デュポン社製、ハイトレル5577R07）

【0064】

〔TPEE-2〕

PBN系TPEE（東洋紡績社製、ペルブレンEN5030）

【0065】

〔TPEE-3〕

PBT系TPEE（東レ・デュポン社製、ハイトレル5557）

【0066】

〔PA12-1〕

宇部興産社製、UBESTA 3030B

【0067】

〔PA12-2〕

アトフィナ・ジャパン社製、Rilsan AESN OP20TL

【0068】

〔PA6〕

宇部興産社製、UBEナイロン1030B

【0069】

〔相溶化剤-1〕

エポキシ化SBS（ダイセル化学工業社製、エポフレンドAT501）

【0070】

〔相溶化剤-2〕

EGMAに、PMMAとブチルアクリレートとの共重合体をグラフトした変性EGMA（日本油脂社製、モディパーA4300）

【0071】

〔ブレンド物-1〕

PA12-1と、TPEE-2とを、PA12-1/TPEE-2=50/50の体積

比で混練りした材料。

【0072】

〔ブレンド物-2〕

PA12-1と、TPPE-2と、相溶化剤-1とを、PA12-1/TPPE-2/相溶化剤-1=45/45/10の体積比で混練りした材料。

【0073】

〔ブレンド物-3〕

PA12-1と、TPPE-2と、相溶化剤-1とを、PA12-1/TPPE-2/相溶化剤-1=54/36/10の体積比で混練りした材料。

【0074】

〔ブレンド物-4〕

PA12-1と、TPPE-2と、相溶化剤-1とを、PA12-1/TPPE-2/相溶化剤-1=36/54/10の体積比で混練りした材料。

【0075】

〔ブレンド物-5〕

PA6と、TPPE-2と、相溶化剤-1とを、PA6/TPPE-2/相溶化剤-1=45/45/10の体積比で混練りした材料。

【0076】

〔ブレンド物-6〕

PA12-1と、TPPE-1と、相溶化剤-1とを、PA12-1/TPPE-1/相溶化剤-1=45/45/10の体積比で混練りした材料。

【0077】

〔ブレンド物-7〕

PA12-1と、TPPE-2と、相溶化剤-2とを、PA12-1/TPPE-2/相溶化剤-2=45/45/10の体積比で混練りした材料。

【0078】

〔ブレンド物-8〕

末端アミン変性PA6（宇部興産社製、UBEナイロンG1013）と、TPPE-2と、相溶化剤-1とを、末端アミン変性PA6/TPPE-2/相溶化剤-1=54/36/10の体積比で混練りした材料。

【0079】

〔ブレンド物-9〕

末端アミン変性PA6（宇部興産社製、UBEナイロンG1013）と、TPPE-2と、相溶化剤-1とを、末端アミン変性PA6/TPPE-2/相溶化剤-1=23/67/10の体積比で混練りした材料。

【0080】

〔ブレンド物-10〕

PA12-1と、TPPE-3と、相溶化剤-1とを、PA12-1/TPPE-3/相溶化剤-1=67/23/10の体積比で混練りした材料。

【0081】

〔ブレンド物-11〕

末端アミン変性PA12（宇部興産社製、UBE STA3020UX1）と、TPPE-2と、相溶化剤-1とを、末端アミン変性PA12/TPPE-2/相溶化剤-1=42/48/10の体積比で混練りした材料。

【実施例1】

【0082】

内層用押出機と、接着層用押出機と、燃料低透過層用押出機と、外層用押出機とをそれぞれ準備し、各押出機から各材料を押し出して1つのダイに合流させ、これをサイジングダイスに通すことにより、内層、接着層A、燃料低透過層、外層が順次積層形成されてなる燃料ホース（内径6mm、外径8mm）を作製した。

## 【0083】

〔実施例 2 ～ 21、比較例 1 ～ 3〕

最内層用材料、内層用材料、接着層 A 用材料、燃料低透過層用材料、接着層 B 用材料、もしくは外層用材料を、後記の表 1 ～ 表 3 に示す組み合わせに変更する以外は、実施例 1 と同様にして、燃料ホースを作製した。

## 【0084】

このようにして得られた実施例品および比較例品の燃料ホースを用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表 1 ～ 表 3 に併せて示した。

## 【0085】

〔ガソリン透過量〕

長さ 10 m の燃料ホース（内径 6 mm）の両端部を、円錐状の治具を用いて、燃料ホース端部内径が 10 mm になるように拡張した後、端部の外周を R 処理した外径 8 mm の金属製パイプ（ただし、外径 10 mm に拡張されたバルジ加工部を 2 箇所有する）を 2 本準備し、上記燃料ホースの端部に 1 本ずつ圧入した。そして、一方の金属製パイプにはネジ式の目くら栓を装着し、他方の金属製パイプには金属製バルブを装着した。ついで、上記金属製バルブを装着した金属製パイプ側から、燃料ホース内にエタノール 10 体積％含有したインドレングソリンを封入し、40℃で 3000 時間処理（なお、1 週間毎に、エタノール 10 体積％含有したインドレングソリンを交換）した。そして、CARB SHE D 法 DBL パターンで、3 日間ガソリン透過量を測定し、ガソリン透過量が最大であった日の、燃料ホース 1 m 当たりのガソリン透過量を算出した。なお、上記測定方法では、0.1 mg/m/日 が測定限界であるため、0.1 mg/m/日 未満であったものは「< 0.1」と表記した。

## 【0086】

〔耐加水分解性〕

各燃料ホースを 80℃の純水中に 1000 時間浸漬した後、燃料ホースを 180 度折り曲げた。評価は、燃料低透過層にクラックが入っていないものを○、クラックが入ったものを×とした。

## 【0087】

〔接着力〕

各燃料ホースを長手方向に 4 分割し、そのうちの 1 つを用いて、接着層 A とその内側層との界面を剥離して接着力（N/cm）を測定した。また、接着層 A とその外側層との接着力（N/cm）も、上記と同様にして測定した。

## 【0088】

〔耐衝撃性〕

各燃料ホースを -40℃で 4 時間放置した後、JASO M317 に準じて、すぐに落錘（先端が R16 mm に処理された直径 32 mm の丸棒、重さ 450 g）を 305 mm の高さから燃料ホース上に落下させる落錘試験を行った。その後、ホースを長手方向に半割して、燃料ホース内外面の異常の有無を確認した。評価は、燃料ホース内外面にクラックが入っていないものを○、クラックが入ったものを×とした。

## 【0089】

【表 1】

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
内 層		無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE	無水カルボン酸変性 ETFE
接着層 A		ブレンド物 -1	ブレンド物 -2	ブレンド物 -3	ブレンド物 -4	ブレンド物 -9	ブレンド物 -10	ブレンド物 -2	ブレンド物 -2
燃料低透過層		PBN	PBN	PBN	PBN	PBN	PBN	PEN	PBN
接着層 B		—	—	—	—	—	—	—	ブレンド物 -2
外 層		TPEE -1	TPEE -1	TPEE -1	TPEE -1	TPEE -1	TPEE -1	TPEE -1	PA12 -2
厚み ( $\mu\text{m}$ )	内 層	100	100	100	100	100	100	100	100
	接着層 A	200	200	200	200	200	200	200	200
	燃料低透過層	100	100	100	100	100	100	100	100
	接着層 B	—	—	—	—	—	—	—	100
	外 層	600	600	600	600	600	600	600	500
ガソリン透過量 (mg/m/日)		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
耐加水分解性		○	○	○	○	○	○	○	○
接着力 (N/cm)	対内側層	20	40	44	30	18	母材破壊	34	40
	対外側層	母材破壊	母材破壊	30	母材破壊	母材破壊	15	38	母材破壊
耐衝撃性		○	○	○	○	○	○	○	○

【0090】

【表 2】

		実 施 例							
		9	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6
最内層		—	—	—	—	—	—	—	—
内 層		導電無 水カル ボン酸 変性 ETFE	エポキシ 変性 ETFE	無水カル ボン酸 変性 ETFE	無水カル ボン酸 変性 ETFE	無水カル ボン酸 変性 ETFE	無水カル ボン酸 変性 ETFE	導電無 水カル ボン酸 変性 ETFE	無水カル ボン酸 変性 ETFE
接着層A		ブレンド物 -2	ブレンド物 -2	ブレンド物 -5	ブレンド物 -6	ブレンド物 -7	ブレンド物 -8	ブレンド物 -8	ブレンド物 -8
燃料低透過層		PBN	PBN	PBN	PBN	PBN	PBN	PBN	PBN
接着層B		ブレンド物 -2	—	—	—	—	—	—	ブレンド物 -2
外 層		PA 1 2 -2	TPEE -1	TPEE -1	TPEE -1	TPEE -1	TPEE -1	TPEE -1	PA 1 2 -2
厚み ( $\mu\text{m}$ )	最内層	—	—	—	—	—	—	—	—
	内 層	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	接着層A	2 0 0	2 0 0	2 0 0	2 0 0	2 0 0	2 0 0	2 0 0	2 0 0
	燃料低透過層	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	接着層B	1 0 0	—	—	—	—	—	—	1 0 0
	外 層	5 0 0	6 0 0	6 0 0	6 0 0	6 0 0	6 0 0	6 0 0	5 0 0
ガソリン透過量 (mg /m/日)		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
耐加水分解性		○	○	○	○	○	○	○	○
接着力 (N/cm)	対内側層	3 9	3 7	4 1	4 2	3 8	5 2	5 0	5 1
	対外側層	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊
耐衝撃性		○	○	○	○	○	○	○	○

【0091】

【表 3】

		実 施 例					比 較 例		
		1 7	1 8	1 9	2 0	2 1	1	2	3
最内層		—	—	導 電 ETFE	—	—	—	—	—
内 層		導電無 水カル ボン酸 変性 ETFE	導電無 水カル ボン酸 変性 ETFE	無水カル ボン酸 変性 ETFE	エポキシ 変性 THV	導電無 水カル ボン酸 変性 ETFE	ETFE	ETFE	無水カル ボン酸 変性 ETFE
接着層A		ブレンド 物 -8	ブレンド 物 -2	ブレンド 物 -2	ブレンド 物 -2	ブレンド 物 -11	ブレンド 物 -2	ブレンド 物 -7	ブレンド 物 -2
燃料低透過層		PBN	PBN	PBN	PBN	PBN	PBN	PBN	PBT
接着層B		ブレンド 物 -2	—	—	—	ブレンド 物 -2	—	—	—
外 層		PA12 -2	TPEE -1	TPEE -1	TPEE -1	PA12 -2	TPEE -1	TPEE -1	TPEE -1
厚み ( $\mu\text{m}$ )	最内層	—	—	50	—	—	—	—	—
	内 層	100	100	100	100	100	100	100	100
	接着層A	200	200	150	200	200	200	200	200
	燃料低透過層	100	100	100	100	100	100	100	100
	接着層B	100	—	—	—	100	—	—	—
	外 層	500	600	600	600	500	600	600	600
ガソリン透過量 (mg /m <sup>2</sup> /日)		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	4
耐加水分解性		○	○	○	○	○	○	○	×
接着力 (N/cm <sup>2</sup> )	対内側層	50	37	40	33	47	0	0	39
	対外側層	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊	母材破 壊
耐衝撃性		○	○	○	○	○	×	×	○

## 【0092】

上記結果から、実施例品は、いずれも燃料低透過性、耐加水分解性、接着性および耐衝撃性に優れていた。

## 【0093】

これに対して、比較例 1, 2 品は、官能基を有しない ETFE により内層が形成されているため、接着層 A と接着しておらず、耐衝撃性が劣っていた。比較例 3 品は、PBT により燃料低透過層が形成されているため、燃料低透過性が劣るとともに、耐加水分解性にも劣っていた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0094】

本発明の自動車用燃料系ホースは、ガソリン、アルコール混合ガソリン、ディーゼル燃



料のような自動車燃料の輸送等に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 5 】

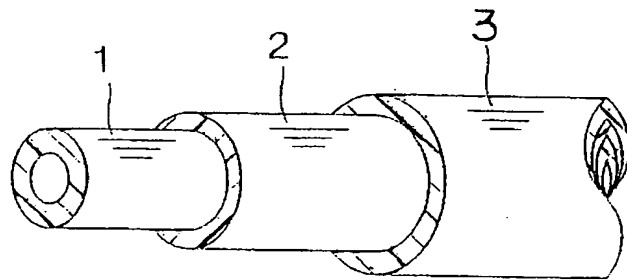
【図 1】 本発明の自動車用燃料系ホースの一例を示す構成図である。

【符号の説明】

【 0 0 9 6 】

- 1 内層
- 2 接着層
- 3 燃料低透過層

【書類名】 図面  
【図 1】



- 1 : 内層
- 2 : 接着層
- 3 : 燃料低透過層

BEST AVAILABLE COPY

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 燃料低透過性、耐衝撃性、耐加水分解性、層間接着性に優れた自動車用燃料系ホースを提供する。

**【解決手段】** 燃料を流通させる環状の内層 1 と、その外周の燃料低透過層 3 と、上記内層 1 と燃料低透過層 3 とを接着させる接着層 2 とを備え、上記内層 1 が、官能基を有するフッ素系樹脂を用いて構成され、上記接着層 2 が、ポリアミド系樹脂とポリエステル系樹脂とのブレンド材料を用いて構成され、上記燃料低透過層 3 が、ナフタレン環を有するポリエステル系樹脂を用いて構成されている自動車用燃料系ホースである。

**【選択図】** 図 1

特願 2003-370765

出願人履歴情報

識別番号

[000219602]

1. 変更年月日

1999年11月15日

[変更理由]

住所変更

住 所

愛知県小牧市東三丁目1番地

氏 名

東海ゴム工業株式会社